

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-048513

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
B01J 19/08

(21)Application number : 11-229091

(71)Applicant : ISE ELECTRONICS CORP  
JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP

(22)Date of filing : 13.08.1999

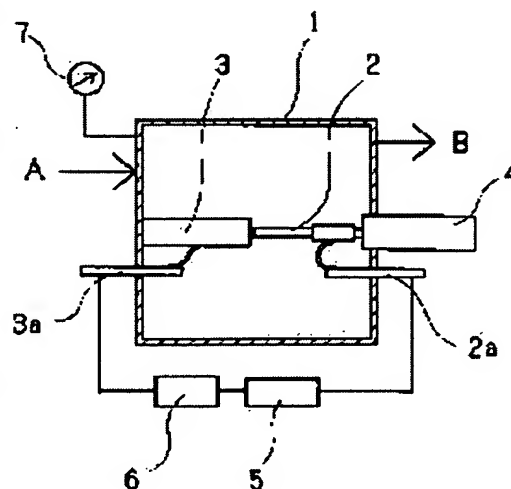
(72)Inventor : NAGAMEGURI TAKESHI  
KAMIMURA SASHIRO  
YOTANI JUNKO

## (54) METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING CARBON NANOTUBE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a carbon nanotube by which a cathode deposit can stably be produced and electrodes need not be exchanged for each production of the cathode deposit.

**SOLUTION:** An initial current exceeding a prescribed discharge current is made to flow prior to the flow of the prescribed discharge current and continuation of arc discharge in a step for carrying out the arc discharge in a method for producing a carbon nanotube comprising the step for carrying out the arc discharge across an anode 2 composed of a carbon electrode and a cathode 3 arranged oppositely to the carbon electrode and composed of a heat-resistant electroconductive material and a step for collecting a deposit produced on the cathode surface therefrom.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3603941

[Date of registration]

08.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開2001-48513

( P 2 0 0 1 - 4 8 5 1 3 A )

(43) 公開日 平成13年 2月20日 (2001. 2. 20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターコード <sup>*</sup>	(参考)
C01B 31/02	101	C01B 31/02	101	F 4G046
B01J 19/08		B01J 19/08		G 4G075

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-229091	(71) 出願人	000117940 伊勢電子工業株式会社 三重県伊勢市上野町字和田700番地
(22) 出願日	平成11年 8月13日 (1999. 8. 13)	(71) 出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
		(72) 発明者	長廻 武志 三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢 電子工業株式会社内
		(74) 代理人	100100251 弁理士 和気 操

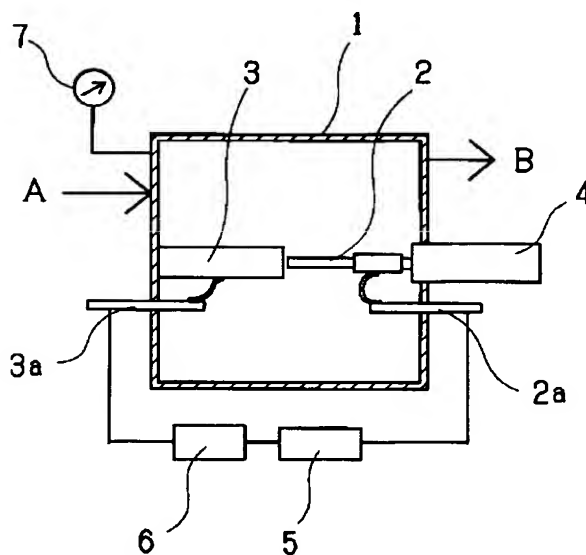
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法および製造装置

(57) 【要約】

【課題】 陰極堆積物を安定して製造することができ、また、陰極堆積物生成毎に電極を交換する必要がない。

【解決手段】 炭素電極からなる陽極と、該炭素電極に対向配置された耐熱性導電材料からなる陰極との間にアーク放電させる工程と、陰極面に生成された堆積物を該陰極面から採取する工程とを備えたカーボンナノチューブの製造方法において、上記アーク放電させる工程が、所定の放電電流を流してアーク放電を継続させる前に、上記所定の放電電流を越えた初期電流を流す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素電極からなる陽極と、該炭素電極に対向配置された耐熱性導電材料からなる陰極との間にアーク放電させる工程と、前記陰極面に生成された堆積物を該陰極面から採取する工程とを備えたカーボンナノチューブの製造方法において、前記アーク放電させる工程は、所定の放電電流を流してアーク放電を継続させる前に、前記所定の放電電流を越えた初期電流を流すことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】 前記初期電流の値が前記所定の放電電流の値の 1.5～3.0 倍であることを特徴とする請求項 1 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3】 前記初期電流を流す期間が放電開始時より 10 秒以内であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】 容器内に炭素電極からなる陽極と、耐熱性導電材料からなる陰極とを所定の間隔で対向して配置する手段と、前記陰極および陽極間にアーク放電を起こさせる手段とを備えたカーボンナノチューブの製造装置

において、前記アーク放電を起こさせる手段は、放電開始時の初期電流値を、放電開始後の放電電流値を越えて設定できる手段を備えてなることを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカーボンナノチューブの製造方法および製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、グラファイトを円筒形に巻いた形状を有するチューブであり、特異な物性を有していることから、材料科学からエレクトロニクスまでの広範囲の分野への適用が期待されている注目すべき新素材である。このカーボンナノチューブは、ヘリウムガス中で 2 本の炭素電極を 1～2mm 程度離れた状態で直流アーク放電を起こしたときに、陽極側の炭素が蒸発して陰極側の炭素電極先端に凝集した堆積物中に形成される。カーボンナノチューブの製造装置を図 3 により説明する。図 3 は従来の製造装置の構成図である。図 3 に示すように、密閉容器 1 中にともに炭素電極からなる陽極 2 と陰極 3 とを配置する。なお、陽極 2 は電流導入端子 2 a に接続し、陰極 3 は電流導入端子 3 a に接続している。また、陽極 2 は、直線運動を可能とする微動機構 4 により、図 3 の紙面左右方向に移動可能となっている。そして、密閉容器 1 内には、低圧の不活性ガス A が導入され、排ガス B が排気される。また給電設備 5 により電流導入端子 2 a、3 a にアーク放電に必要な電流が供給される。7 は圧力計である。

【0003】以上の構成において、電流導入端子 2 a に

(+)、電流導入端子 3 a に (-) を接続し、陽極 2 と陰極 3 との間隔を 1～2mm 程度とし、直流電流を流しアーク放電を起こす。すると、陽極 2 の炭素が蒸発し、この蒸発した炭素が再結晶化することにより、陰極 3 先端に堆積物が形成される。そして、陰極堆積物と陽極 2 との間を常に 1～2mm 程度と一定に保つように、陰極堆積物の成長とともに微動機構 4 により陽極 2 を移動させていくことにより、陰極 3 の先端面に陰極堆積物が成長していき、この陰極堆積物内にカーボンナノチューブが生成する。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の製造方法においては、陰極堆積物が均一に生成しないという問題がある。また、陰極堆積物が均一に生成しないとともに、陽極側の炭素電極先端の変形が大きくなるためカーボンナノチューブを一度生成する毎に電極を交換しなければならないという問題がある。このため、製造工程の自動化が困難であるという問題がある。

【0005】本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、陰極堆積物を安定して製造することができ、また、陰極堆積物生成毎に電極を交換する必要がないため容易に製造工程を自動化することができるカーボンナノチューブの製造方法およびその製造装置を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、炭素電極からなる陽極と、該炭素電極に対向配置された耐熱性導電材料からなる陰極との間にアーク放電させる工程と、陰極面に生成された堆積物を該陰極面から採取する工程とを備えたカーボンナノチューブの製造方法において、上記アーク放電させる工程が、所定の放電電流を流してアーク放電を継続させる前に、上記所定の放電電流を越えた初期電流を流すことを特徴とする。

【0007】また、上記初期電流の値が放電開始後に所定の放電電流値の 1.5～3.0 倍であることを特徴とする。また、上記初期電流を流す期間が放電開始時より 10 秒以内であることを特徴とする。

【0008】本発明のカーボンナノチューブの製造装置は、容器内に炭素電極からなる陽極と、耐熱性導電材料からなる陰極とを所定の間隔で対向して配置する手段と、陰極および陽極間にアーク放電を起こさせる手段とを備えたカーボンナノチューブの製造装置において、上記アーク放電を起こさせる手段が、放電開始時の初期電流値を、放電開始後の放電電流値を越えて設定できる手段を備えてなることを特徴とする。

【0009】陰極堆積物が均一に生成しない原因を追及したところ、陰極堆積物の断面形状が放電開始時の放電状態に依存することが分かった。その状態を図 4 に示す。図 4 は従来の製造方法における陰極堆積物の生成状態を示す図である。放電開始時 (図 4 (a)) に、陽極

10

20

30

40

50

2 および陰極 3 の対向面 2 b、3 b に凹凸や傾きなどがあると、放電の偏り 9 が生じる。放電がいったん偏り 9 の部分で発生すると放電電流がその部分に集中して流れるため、アーク放電が陽極面 2 b 全面で発生しなくなる。その結果、偏り 9 部分にのみ堆積物が生成するので、放電終了後（図 4（b））は、歪んだ形状の陰極堆積物 8 a となることが分かった。また、放電電流が集中して流れる結果、電流密度が上がり、いったん生成したカーボンナノチューブも焼結してしまうため、陰極堆積物 8 a 内でのカーボンナノチューブの収率が少なくなる。さらに、図 4 に示すように、陽極 2 の断面部分 2 c が不均一となる結果、陰極堆積物生成毎に電極を交換しなければならない。

【0010】本発明は、このような知見に基づきなされたもので、アーク放電させる工程において、定常状態となる所定の放電電流を流してアーク放電を継続させる前に、定常状態の放電電流を越えた初期電流を流すことにより、放電開始の初期段階に陽極面全体に均一な放電を起こさせるものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造装置に関して図 1 により説明する。図 1 はカーボンナノチューブの製造装置の構成図である。図 1 に示すように、密閉容器 1 を備え、その中に炭素電極からなる陽極 2 と耐熱性導電材料からなる陰極 3 とが配置されている。耐熱性導電材料としては、炭素、黒鉛、銅などを挙げることができる。好ましい陽極と陰極の組み合わせは、ともに炭素電極である。陽極 2 は直径 5~20mm であり、陰極 3 は陽極 2 の直径より大きな直径を有している。なお、陽極 2 は電流導入端子 2 a に接続し、陰極 3 は電流導入端子 3 a に接続している。また、陽極 2 は直線運動を可能とする微動機構（電極移動手段）4 を備え、陽極 2 と陰極 3 の配置方向に移動可能とされている。この移動方向は、図 1 の紙面左右方向である。なお、陽極 2 を固定して陰極 3 が移動できるように構成してもよい。さらに、陰極 3 の直径を大きくして回転できるようにしてもよい。アーク放電により陰極 3 の表面に堆積した陰極堆積物を採取するために、図示を省略した陰極堆積物採取器を陰極 3 の表面に配置することができる。

【0012】本装置には、陽極 2 と陰極 3 との間にアーク放電を生じさせるための電力を供給するための給電設備 5、放電電流値を調節するための電流調整設備 6、密閉容器 1 内の雰囲気気を調節するガス導入設備や排ガス排気設備等が備えられている。7 は圧力計である。電流調整装置 6 は、アーク放電時の電流値を任意に制御調節できる装置であれば使用することができる。具体的には、放電開始時の初期電流値を、放電開始後の放電電流値を越えて設定できればよい。好ましくは初期電流値が、放電が定常状態となる所定の放電電流の値の 1.5~3.0 倍

に、また初期電流を流す期間が放電開始時より 10 秒以内となるように設定できる電流調整装置であればよい。例えばプログラム制御された定電流発生装置などを挙げることができる。また、電流調整装置 6 が給電設備 5 と一体となったものでもよい。

【0013】次に、上述の製造装置を用いたカーボンナノチューブの製造方法について説明する。まず、密閉容器 1 内を  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  Pa 程度の真真空度とする。ついで、ガス導入管よりヘリウムガスなどのガス A を導入し、密閉容器 1 内の真真空度が  $10^1$  Pa 程度となるようにする。なお、ガスはヘリウムガスに限るものではなく、アルゴンガスなどであってもよい。また、水素ガス、窒素ガスと酸素ガスとの混合ガス、窒素ガスと水素ガスとの混合ガス、窒素ガスまたは二酸化炭素ガスを用いるようにしてもよい。

【0014】次に、陽極 2 が（+）で陰極 3 が（-）に接続された状態で給電設備 5 および電流調整装置 6 より直流電圧を印加し、陽極 2 と陰極 3 との間にアーク放電を生じさせる。まず、定常状態となる所定の放電電流を越えた初期電流を流すことによりアーク放電を開始する。その状態を図 2 に示す。図 2 は本発明における陰極堆積物の生成状態を示す図である。放電開始時に大きな初期電流を流すことにより陽極の全面 2 b での放電が容易に起こりやすくなる（図 2（a））。その結果、陰極堆積物 8 は陽極 2 とほぼ同じ径で丸く大きなものが生成する（図 2（b））。陽極の全面 2 b での放電をさせるための初期電流値は、所定の放電電流の 1.5~3.0 倍、好ましくは 1.5~2.0 倍である。初期電流値が 1.5 倍未満であると陽極の全面 2 b で均一な放電が生じない場合があり、3.0 倍を越えると、陰極堆積物が焼結などを起こしカーボンナノチューブの収率が悪くなる。なお、所定の放電電流とは、放電が定常状態となる放電電流をいい、放電を継続させて陰極堆積物 8 を成長させることのできる電流値をいう。この電流値は、陽極の形状、種類、陰極との間隔、雰囲気等によっても異なるが、50~400A/cm<sup>2</sup>、好ましくは 120~255A/cm<sup>2</sup> である。

【0015】初期電流を流す期間は、陽極の全面 2 b で均一な放電が生じればよく、具体的には放電開始時より 10 秒以内である。なお、均一な放電が生じさえすれば、より短い時間であってもよい。10 秒を越えて流すと、陰極堆積物が焼結などを起こしカーボンナノチューブの収率が悪くなる。

【0016】アーク放電が定常状態となった後、陰極堆積物 8 と陽極 2 との間を常に一定の距離、例えば 1mm 程度の距離を保つように、陰極堆積物 8 の成長とともに微動機構 4 により陽極 2 を移動させていく。この結果、陰極 3 先端に陰極堆積物 8 が柱状に成長していく。このとき、柱状に成長する陰極堆積物 8 の直径は、陽極 2 の直径にほぼ等しくなる。そのとき、陰極堆積物 8 の成長とともに、グラファイトからなる外側の固い殻の内側にカ

ーボンナノチューブが形成されていく。この後、所望の大きさにまで陰極堆積物 8 を成長させた後、放電を停止し、密閉容器 1 内の真空度を低下させて大気圧に開放し、陰極 3 先端に成長した陰極堆積物 8 を採取して、その中央部分のカーボンナノチューブを取り出せば、多量のカーボンナノチューブを得ることができる。

#### 【0017】

##### 【実施例】実施例 1

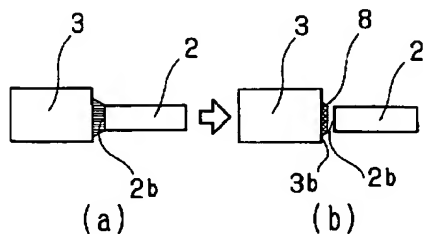
図 1 に示す装置を用いてカーボンナノチューブを製造した。陰極 3 は直径  $\phi$  30mm の黒鉛電極を用い、陽極 2 は直径  $\phi$  10 mm、長さ 30cm の黒鉛電極を用い、電極間隔は 1mm に設定した。密閉容器 1 内に水素ガスを満たし、その真空度を  $10^4$  Pa 程度とした。放電電流は、初期値を 200A $\times$ 3 秒間、その後の定常値を 100A（電流密度 127/cm<sup>2</sup>）になるように電流調整装置 6 および給電設備 5 を設定してアーク放電を開始した。アーク放電は陽極 2 全面に起った。微動機構 4 により陽極 2 を移動させることにより陰極 3 先端に陰極堆積物が生成した。陰極堆積物を採取した後、陽極 2 を交換することなく上記と同様に放電電流を設定してアーク放電を開始したところ、陽極 2 全面に放電が起った。この操作を 10 回繰り返したが全て陽極 2 全面にアーク放電がみられた。

#### 【0018】比較例 1

放電電流の初期値および定常値とともに 100A に設定する以外は、実施例 1 と同一の方法で陰極堆積物を生成させる操作を 10 回繰り返した。陽極 2 全面にアーク放電がみられたのは初回だけであった。陽極 2 を交換することなくアーク放電を行なうと、全面放電がみられなかった。そのため、陰極堆積物を生成する毎に陽極 2 を交換しなければならなかった。

【0019】本発明は、陰極堆積物を生成する毎に陽極 2 を交換することなく、確実に陽極 2 全面にアーク放電をさせることができるので、自動化によるカーボンナノチューブの連続製造が可能とする。また、確実に陰極堆積物を生成させることができるので、カーボンナノチューブの収率を上げることができる。さらに、陽極 2 を有効に使用することができるので、製造コストを低下させることができる。

【図 2】



#### 【0020】

【発明の効果】本発明は、アーク放電によるカーボンナノチューブの製造方法において、定常状態となる所定の放電電流を流してアーク放電を継続させる前に、その放電電流を越えた初期電流を流すので、陽極全面にアーク放電をさせることができる。その結果、再現性よく安定して大きな陰極堆積物を生成させることができ、収率よくカーボンナノチューブを製造することができる。また、陰極堆積物生成毎の電極交換が不要となるので、自動化による連続生産が安定してでき、材料コストと生産コストを下げることができる。

【0021】本発明のカーボンナノチューブの製造装置は、容器内に炭素電極からなる陽極と、耐熱性導電材料からなる陰極とを所定の間隔で対向して配置する手段と、陰極および陽極間にアーク放電を起こさせる手段とを備えたカーボンナノチューブの製造装置において、上記アーク放電を起こさせる手段が放電開始時の初期電流値を、放電開始後の放電電流値を越えて設定できる手段を備えてなるので、カーボンナノチューブを収率よく連続生産することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】カーボンナノチューブの製造装置の構成図である。

【図 2】陰極堆積物の生成状態を示す図である。

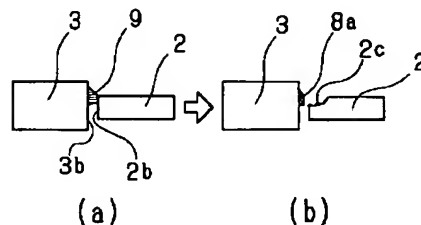
【図 3】従来の製造装置の構成図である。

【図 4】従来の製造方法における陰極堆積物の生成状態を示す図である。

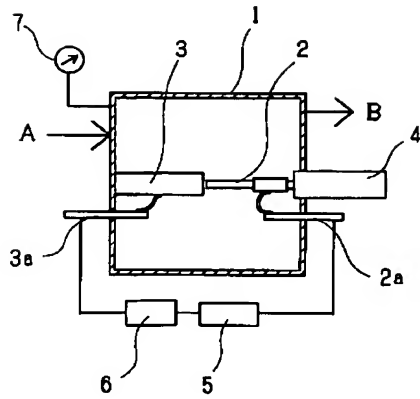
#### 【符号の説明】

- 1 密閉容器
- 2 陽極
- 3 陰極
- 4 微動機構
- 5 給電設備
- 6 電流調整装置
- 7 圧力計
- 8 陰極堆積物
- 9 放電の偏り

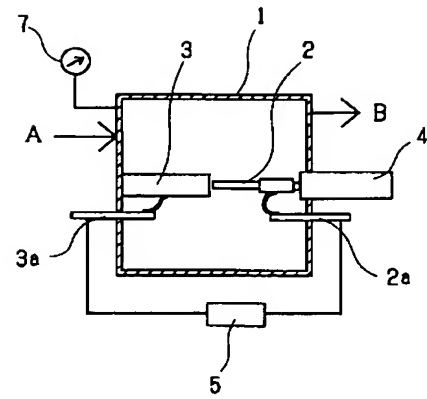
【図 4】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 上村 佐四郎  
三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢  
電子工業株式会社内

(72)発明者 余谷 純子  
三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢  
電子工業株式会社内

Fターム(参考) 4G046 CC00  
4G075 AA23 AA27 CA17 CA63 DA02  
EA02 EA05 EB01 EC21 FB03